

УДК 541.135:620.193:669.295

В.В. Малишев^(1,2), професор, доктор техн. наук
 Н.М. Ускова⁽¹⁾, ст. науковий співробітник, канд. хім. наук
 Д.Б. Шахнін⁽¹⁾, науковий співробітник, канд. хім. наук
 О.О. Риженко⁽²⁾, студент

БУДОВА Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА РОЗПЛАВЛЕНИХ ГАЛОГЕНІДНИХ СИСТЕМ, ЩО МІСТЯТЬ ЙОНИ ГАДОЛІНІЮ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

⁽²⁾ Університет «Україна», м. Київ

Рассмотрены строение, структура и состояние ионов гадолиния в хлоридных, хлоридно-фторидных, фторидных, галогенидно-оксидных расплавах. Выполнен анализ особенностей и закономерностей электродных процессов электровыделения гадолиния из различных расплавленных солевых систем. Показано, что ионы гадолиния существуют в ионных расплавах в виде устойчивых сложных галогенидных комплексных ионов. Закономерности электровосстановления комплексных ионов гадолиния, в основном, определяются электронной структурой и энергетическими характеристиками образующихся комплексов.

Ключевые слова: гадолиний, расплав, хлориды, фториды, электровосстановление, электроосаждение

Розглянуто будову, структуру та стан йонів гадолінію у хлоридних, хлоридно-фторидних, фторидних, галогенідно-оксидних розплавах. Проаналізовано особливості та закономірності електродних процесів електровиділення гадолінію з різних розплавлених сольових систем. Показано, що йони гадолінію існують в йонних розплавах у вигляді стійких складних галогенідних комплексних йонів. Закономірності електровідновлення комплексних йонів гадолінію, в основному, визначаються електронною структурою та енергетичними характеристиками комплексів, що утворюються.

Ключові слова: гадоліній, розплав, хлориди, фториди, електровідновлення, електроосадження

The structure and state of gadolinium ions in chloride, fluoride, chloride-fluoride, fluoride and halogenide-oxide melts are considered. The features and patterns of electrode processes for gadolinium electrodeposition from different molten salt systems are analyzed. It was shown that gadolinium ions exist in ionic melts in the form of stable halogenide complex ions. Patterns of electroreduction of complex gadolinium ions are determined mainly by the electronic structure and energy characteristics of the formed complexes.

Key words: gadolinium, melt, chlorides, fluorides, electroreduction, electrodeposition

Вступ. З кожним роком зростає інтерес дослідників до гадолінію та сполук на його основі, а також попит споживачів на них, що пояснюється різноманітністю їх унікальних властивостей. Гадоліній та його сполуки використовують у ядерній енергетиці й атомній техніці, радіоелектроніці та хімічній і космічній промисловості, а також у металургії. Їх застосовують як конструкційні матеріали в ядерній техніці, як термоелектричні матеріали у теплових двигунах, атомних та ядерних реакторах, під час виготовлення постійних магнітів і напівпровідникових діодів, спеціального скла, що поглинає люмінесцентне й інфрачервоне випромінювання, стартерів тліючого розряду, кольорових телевізорів і стільникових телефонів, тензочутливих датчиків.

Нині одним з головних перспективних способів одержання матеріалів різного функціонального призначення, у тому числі боридів і си-

лідидів рідкісноземельних металів (РЗМ), є метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) в сольових розплавах.

Постановка завдання. Мета роботи полягала у систематизації літературних даних з тематики вивчення будови й електрохімічної поведінки розплавлених галогенідних систем, що містять йони гадолінію.

1. *Коротка характеристика трихлориду гадолінію в кристалічному та розплавленому стані.*

У роботі [1] вперше повідомляється, що трихлориди РЗМ у кристалічному стані, від лантану до гадолінію включно, є ізоструктурними та мають гексагональну структуру C_{6h}^2 (тип UCl_3 , $z = 2$, координаційне число = 9). Розплав трихлориду гадолінію складається із спотворених октаєдрів $GdCl_6^{3-}$, які об'єднано зв'язком мостикового типу за допомогою аніонів хлору [2].

В результаті дослідження змінювання стру-

ктури трихлоридів РЗМ церієвої підгрупи ($LaCl_3$, $CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$, $SmCl_3$ і $GdCl_3$), а також трихлориду диспрозю під час фазового переходу «кристал - розплав» методом спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС) у роботі [3] зроблено висновок, що для трихлоридів РЗМ церієвої підгрупи поблизу фазового переходу «кристал - розплав» у міру нагрівання відбувається збільшення кількості дефектів через зменшення міцності зв'язку $Ln-Cl$ (де Ln – атом РЗМ) і координаційного числа аніонів хлору в структурних угрупованнях $LnCl_n$ ($6 \leq n \leq 9$). Це призводить до збільшення пружності зв'язку «метал - хлор» і зрушенню коливальних смуг у область великих хвильових чисел. Під час плавлення хлоридів рідкісноземельних металів відбувається змінювання структури. У спектрах розплавів є присутніми дві широкі смуги, що перекриваються та відповідають коливанням спотворених октаедрів $NnCl_6^{3-}$.

У розплаві хлориду гадолінію зберігається лише ближній порядок. Виконані рентгенівські дослідження [4] показали зменшення відстаней між йонами, що пояснюється збільшенням об'єму йонної речовини під час її плавлення за рахунок збільшення кількості дефектів у розплавленому йонному кристалі. Слід зазначити, що, порівняно з кристалічним хлоридом гадолінію, йонний розплав характеризується значно більшими вільними об'ємами.

У роботі [5] автор вказує на існування у розплавленому трихлориді гадолінію ($GdCl_3$) кластерних димерів і більш полімеризованих комплексних аніонів як структурних одиниць. Також у зазначеній роботі зроблено нижченаведені висновки:

- відстані між різнойменно зарядженими йонами є меншими, а між однойменно зарядженими є більшими в розплаві, ніж в твердому $GdCl_3$;

- координаційне число в розплавленому $GdCl_3$ менше, ніж у твердому;

- ближній порядок у взаємному розташуванні часток у розплаві є значною мірою збереженим.

Таким чином, розплав трихлориду гадолінію складається з різнойменно заряджених йонів (Gd^{3+} , Cl^-), недисоційованих молекул, асоціатів (наприклад, Gd_2Cl_6) і різних дислокацій і дірок.

1.1. *Особливості утворення комплексів йонів гадолінію в розплавах хлоридів лужних металів.*

Різними методами досліджень підтверджено, що у розплаві хлориду гадолінію та в системі $GdCl_3-MeCl$ (де Me – атом лужного металу)

утворюються міцні комплексні групування з великою кількістю лігандів. Наприклад, у роботах [6,7], де подано результати дослідження термодинамічних властивостей трихлоридів лантаноїдів у хлоридних розплавах, показано, що надлишок вільної енергії утворення трихлоридів лантаноїдів знаходиться у зворотній залежності від йонних радіусів йонів металів. Така кореляція свідчить про утворення комплексних сполук в розплавлених хлоридах РЗМ. У роботі [8] знайдено, що октаедричні комплексні аніони $GdCl_6^{3-}$ є автономними угрупованнями у розплавах з концентрацією $GdCl_3$ меншою ніж 25 мол. %, проте у розплаві $GdCl_3-LiCl$ таку картину не спостерігають. Дослідження діаграми стану систем $GdCl_3-NaCl$ і $GdCl_3-KCl$ також показало наявність у розплавах різних комплексних групувань.

Під час вивчення структури розчинів розплавів «хлорид лужного металу - трихлорид РЗМ» [9] знайдено пониження координаційного числа йона РЗМ з 9 у кристалі до 6 – у розплаві. Вивчено фізико-хімічні властивості розплавів $LiCl-KCl-LnCl_3$ [Ln – ітрій (Y), лантан (La), церій (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), самарій (Sm), гадоліній (Gd), диспрозій (Dy), ітербій (Yt)]. Залежно від концентраційних співвідношень компонентів у вказаних системах можливе утворення комплексних йонів $LnCl_6^-$, $LnCl_5^{2-}$, $Ln_2Cl_9^{3-}$, $Ln_2Cl_7^-$ і $Ln_3Cl_{10}^-$. В роботі зроблено висновок про збільшення стійкості комплексів $GdCl_6^{3-}$ з порядковим номером лантаноїду.

Відзначається [10], що на діаграмі молярного об'єму системи $GdCl_3-NaCl-KCl$ виділяється область кристалізації потрійної сполуки $KNa_3Gd_3Cl_{13}$, для якої характерною є практично постійна величина молярного об'єму. Концентраційні залежності відносних відхилень молярного об'єму від адитивності характеризуються позитивними та негативними значеннями, що можна пояснити процесами перебудови йонної структури розплаву, визначеними процесами утворення комплексів з появою у фазі розплаву йонів типу $[Gd_nCl_m]^{3n-m}$ та деструкції, що проявляється під час переходу від одного типу йонного утворення на інший.

1.2. *Особливості утворення комплексів йонів гадолінію в розплавах фторидів лужних металів.*

У роботі [11] запропоновано критерій, за яким можна міркувати про можливість утворення комплексних сполук. За співвідношенням радіусу катіона лужного металу до радіусу йона лантаноїду меншим ніж 0,7 сполука не утворю-

ється, за значенням вказаного відношення не вище ніж 1,4 – утворюється сполука $M LnF_4$, а за його значенням вище ніж 1,4 – сполука M_3LnF_6 . При цьому стійкість сполук типу M_3LnF_6 є досить високою – вони плавляться без розкладання. Проте з хлоридом натрію подібні сполуки практично не утворюються, сполуки K_3LnF_6 починаються з самарію, а з хлоридом рубідію – з празеодиму. Тільки для цезію відомі сполуки всіх лантаноїдів. Структура частини таких сполук залишається маловивченою. Подвійні фториди $M LnF_4$ є гексагональними й ізоструктурними.

У монографії [12] за результатами дослідження систем «фторид натрію - фторид РЗМ» побудовано фазові діаграми таких систем. Відзначається, що в розплавах систем LnF_3-MeF утворюються інконгруентно плавкі солі $NaLaF_4$, $KCeF_4$, $NaYF_4$ і конгруентні плавкі сполуки складу M_3LnF_6 [Ln – церій, ітрій, самарій, гадоліній, європій (Eu); M – натрій, калій, рубідій (Rd), цезій (Cs)]. Також підкреслюється, що комплексні фторидні солі складу M_3LnF_6 мають термічну стійкість, що змінюється: збільшується від натрію до цезію. Системи LnF_3-CsF характеризуються наявністю сполук Cs_3LnF_6 ($Ln = Ce-Lu$). Подано результати досліджень систем LnF_3-KF . У системі «фторид калію - фторид РЗМ» створюються два типи комплексних сполук: $KLnF_4$ і K_3LnF_6 , де Ln – ітрій, лантан, неодим і гадоліній. Такі висновки підтверджуються вимірами фізико-хімічних властивостей зазначених систем. Відзначається наступна закономірність: із зменшенням $r(Ln)$ відбувається збільшення стійкості фторидних комплексів РЗМ; відзначається утворення фторидних комплексів криолітового типу K_3GdF_6 .

Авторами роботи [13] одержано системи «фторид РЗМ - фторид натрію» за допомогою фторування $NaCl$ і $LnCl_3$ (за температури 573...673 К), гідрофторування суміші NaF і Ln_2O_3 , а також нагрівання до температури 723...923 К суміші NaF і MeO_2 [Me – церій, празеодим, тербій (Tb)] у струмі водню і HF . Що стосується гадолінію, то було встановлено, що в розбавлених за фтором розплавах [14] переважають угруповання йонів GdF^{2+} , у проміжній області – угруповання йонів GdF^{2+} , а також у вигляді змішаних фторидно-хлоридних йонів типу $GdFCl_3^-$, $Gd_2F_2Cl_2^-$ тощо.

Спектри комбінаційного розсіяння [15] показують, що будова фторидного розплаву є аналогічною хлоридам. Йон лантаноїду за достатньої концентрації існує у вигляді комплексу LnX_6^{3-} , де X – атом галогену. Також у даній роботі було

визначено щільність та електропровідність бінарних фторидів, на підставі чого зроблено висновків про утворення сполук з різною координацією. Стійкість сполук, на думку авторів, підвищується зі зниженням розміру йона рідкісноземельного елементу. Саме неміцності фторидних комплексів типу $KLnF_4$, для таких елементів як гадоліній, ізотерми молярного об'єму та молярної електропровідності зобов'язані відсутністю перегинів. Змінювання цих величин із зростанням концентрації фториду рідкісноземельного елементу пояснюється появою комплексів з великим координаційним числом.

2. *Електровідновлення йонів гадолінію в галогенідних розплавах.*

У роботі [16] для електрохімічного одержання рідкісноземельних металів, зокрема гадолінію, запропоновано систему з розплаву солей: $LnF_3-MF-LiF$, де M – лужний метал. У публікації [17] для одержання РЗМ з високою температурою плавлення використовували фторидно-оксидний електроліт. Рафінування в розплаві $GdF_3-LiF-BaF_2-LiCl$ дозволяє одержати РЗМ високого ступеню чистоти.

Особливості електровідновлення йонів гадолінію та визначення кінетичних параметрів електродного процесу в низькотемпературному хлоридному розплаві $LiCl-KCl$ розглянуто у роботах [18-22]. Більшість авторів відмічають головні складнощі електрохімічного одержання важких РЗМ: звірювання їх хлоридів і висока спорідненість їх галогенідів як до молекулярного кисню, так і до його йона; останнє дає утворення оксигалогенідів та оксидів РЗМ.

Електрохімічну поведінку $Gd(III)$ вивчали в евтектиці $LiCl-KCl$ на вольфрамовому й алюмінієвому електродах в інтервалі температури від 673 до 823 К. Як показано у роботі [20], $Gd(III)$ на вольфрамовому електроді відновлюється за одну стадію, також відзначається важливість етапу електрокристалізації під час електроосадження. Доведено справедливості закону Ареніуса у процесі електровідновлення йонів гадолінію. Окислювально-відновний потенціал пари $Gd(III)/Gd$ на алюмінієвому електроді спостерігався за позитивніших значень потенціалу, ніж на вольфрамовому інертному електроді, що пояснюється, на думку авторів, утворенням інтерметалідних сполук. На основі хронопотенціометричних досліджень розраховано термодинамічні параметри (активність гадолінію у фазі алюмінію, стандартні енергії Гіббса, ентальпії й ентропії утворення інтерметаліду Al_3Gd).

Результати дослідження електрохімічної поведінки $GdCl_3$ в розплавленій евтектиці $LiCl-KCl$

у діапазоні температури 723...823 К подано у роботі [21]. Встановлено, що йони Gd^{3+} відновлюються на вольфрамовому електроді за одну триелектронну стадію. За різної температури було визначено значення коефіцієнта дифузії йонів гадолінію, так, за температури 723 К його значення складає $0,88 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Окрім того, за різної температури визначено стандартного відновного потенціалу окиснювально-відновної пари Gd^{3+}/Gd^0 . Для оцінки коефіцієнта активності йонів Gd^{3+} у системі $LiCl-KCl$ визначено значення вільної енергії Гіббса.

Електрохімічну поведінку деяких рідкісноземельних йонів, від легких до важких лантанідів [цезій, лантан, празеодим, гадоліній, ербій (*Er*), гольмій (*Ho*)] та ітрію, було вивчено в евтектиці $LiCl-KCl$ на різних субстратах – рідкому кадмію і вісмуті, алюмінію та вольфрамі [22]. За допомогою циклічної вольтамперометрії вивчено електродні реакції пари Ln^{3+}/Ln^0 . Аналіз хронопотенціограм дозволив авторам визначити відносні парціальні молярні енергії Гіббса й активність РЗМ у сплавах $Ln-Cd$ і $Ln-Bi$. Енергія Гіббса утворення різних інтерметалідних сполук, а також їх молярні ентропії й ентальпії утворення, було розраховано з температурної залежності ЕДС. Окиснювально-відновний потенціал пари Ln^{3+}/Ln^0 на алюмінієвому електроді спостерігали за потенціалів, що є позитивнішими, ніж на інертному вольфрамовому електроді. Таке зрушення потенціалу автори пояснюють зниженням активності РЗМ в алюмінієвій фазі через утворення інтерметалідів.

Багатоелектронні електродні та хімічні реакції під час електровиділення гадолінію й електрохімічного синтезу сплавів і сполук гадолінію з більш високотемпературного еквімолярного розплаву хлоридів калію та натрію наведено у роботах [23,24]. Електровідновлення йонів гадолінію вивчали на срібному та платиновому електродах за їх взаємодією з металом, що виділяється, з утворенням сплавів та інтерметалідів. Така обставина призводила до деполаризації електродного процесу й ускладнювала встановлення закономірностей електрохімічної реакції під час електровідновлення хлоридних комплексів гадолінію.

У роботі [25] описували електровідновлення двох лантанідів (*Nd* і *Gd*) в середовищі розплавленого $LiF-CaF_2$ за температури 1113 і 1193 К для неодиму та за температури 1213 К для гадолінію на мідному і нікелевому катодах. Дослідження показало, що трифторид гадолінію відновлюється до металу за одностадійним процесом. Методи квадратно-хвильової та лінійної

вольтамперометрії були використані для підтвердження цього механізму, а результати їх застосування доводять, що процес є лімітований дифузією $Gd(III)$ у розчині. Коефіцієнт дифузії $Gd(III)$, розрахований за різної температури підпорядковується закону Ареніуса, енергія активації складає значення $83,0 \pm 4 \text{ кДж моль}^{-1}$. За різних температур та концентрацій трифториду гадолінію було визначено коефіцієнт активності $Gd(III)$ та стандартний потенціал E° пари $Gd(III)/Gd$. Одержані значення коефіцієнтів активності були близькими до одиниці за найбільш високої температури та змінювалися від 1,3 до 1,6 за низької температури.

У роботі [26] описано декілька способів екстракції лантанідів з розплавлених солей, що використовують у процесі переробки ядерних відходів. Перший – хімічний – осадження йонів лантанідів у нерозчинні сполуки (оксиди або оксифториди), другий – електрохімічна екстракція з розплавлених фторидів за ходом процесу. Авторами відзначається, що електроосадження лантанідів у вигляді сплавів є перспективнішим, оскільки, з одного боку, їх низька активність зміщує потенціал електроосадження у більш анодний діапазон, що дозволяє уникнути перекривання з розчинником та окрім того, демонструє швидку кінетику процесу. Було розглянуто процеси на двох катодах – на нікелевому та мідному, перевага віддавалася мідному катоду.

У роботі [27] вивчали переробку відпрацьованого ядерного палива у вигляді сполуки $U_{60}Pu_{20}Zr_{10}Am_2Nd_{3,5}Y_{0,5}Ce_{0,5}Gd_{0,5}$ шляхом електролізу в розплавленій хлоридній солі на твердому алюмінієвому катоді. Електрографіювання виконували під постійним струмом за температури 733 К на фоні евтектики $LiCl-KCl$. Відзначається, що розподіл актиноїдів від лантаноїдів представляється можливим навіть за низьким початковим відношенням концентрацій актиноїд/РЗМ у сольовій фазі.

Подібну проблему розглядають у цілому ряду робіт. Наприклад, автори роботи [28] досліджують складну проблему утилізації відпрацьованого ядерного палива, та, зокрема, можливості електрохімічного відділення лантанідів, у тому числі й гадолінію, від молодших актинідів. Електрохімічне відновлення *Nd* і *Gd* було досліджено за температури 1073...1223 К на нікелевому та мідному електродах [29]. Ці метали, як відомо, реагують з лантанідами з утворенням інтерметалідних сполук. Механізм формування сплавів визначався шляхом поєднання електрохімічних методів і скануючої електронної мікроскопії після електролізу, що дозволило виявити фор-

мування бінарних сполук. Окрім того, було розраховано енергії Гіббса для Nd/Ni , Gd/Ni , Gd/Cu і Nd/Cu .

Корозію гадолінію й ітербію в розплавленій евтектичній суміші хлоридів літію та калію вивчали у роботі [30] з використанням гравіметрії і методу ЕДС. Було виявлено, що швидкість корозії ітербію є вищою у 3...5 разів, ніж у гадолінію за аналогічних умов. Авторами відзначається задовільне узгодження між експериментальними та теоретичними даними для процесу корозії гадолінію.

Як відзначається у роботі [31], метод електрохімічного розподілу актинідів і лантанідів з розплавлених сольових середовищ є найбільш відповідним способом переробки відпрацьованого ядерного палива у пропонуваніх майбутніх типах ядерних реакторів. Авторами розглядається електрохімічна поведінка декількох лантанідів (Sm , Gd) в $FLiBe$ на інертних (W , Mo) і неінертних (Ni) електродах за допомогою циклічної вольтамперометрії, в роботі наведено результати аналізу продуктів електролізу.

На рідкому вісмутівому катоді було виконано вольтамперометричні дослідження особливостей електровідновлення лантанідів в евтектиці $LiF-NaF-KF$ [32]. Відзначається, що під час електролізу створюються осади металів.

У роботі [20] вивчено термодинамічні властивості $LaCl_3$ і $GdCl_3$ у розплаві $KCl-LiCl$. Було

знайдено наступне значення для коефіцієнта дифузії гадолінію: $D_{Gd^{3+}} = 1,785 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. У статті [19] розраховано коефіцієнти дифузії йонів церію та гадолінію. У розплаві $KCl-LiCl$ в інтервалі температури 673...823 К коефіцієнт дифузії йонів гадолінію описується наступним рівнянням виду

$$\log D_{Gd} = -2,78 (\pm 0,128) - \frac{1670}{T} . \quad (1)$$

Висновки. У виконаному аналітичному огляді розглянуто будову, структуру, стан йонів гадолінію, бору та кремнію в хлоридних, хлоридно-фторидних, фторидних, галогенідно-оксидних розплавах. Проаналізовано особливості та закономірності електродних процесів електровідновлення гадолінію з різних розплавлених сольових систем. Показано, що йони гадолінію існують в йонних розплавах у вигляді стійких складних галогенідних комплексних йонів. Закономірності електровідновлення комплексних йонів гадолінію визначаються, в основному, електронною структурою й енергетичними характеристиками комплексів, що утворюються. Матеріал електроду (катада) може також суттєво впливати на характер електродного процесу. Металевий гадоліній є активним металом і під час електроосадження взаємодіє з багатьма електродними матеріалами, утворюючи сплави й інтерметаліди.

Бібліографічний список

1. **Bommer, H.** Die Bildungswärmen und Auflösungswärmen der wasserfreie Chloride der Seltenen Erden [Text] / H. Bommer, E. Hochmann // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1941. – В. 248. – S. 373-382. – Bibliog.: s. 382.
2. **Браун, Д.** Галогениды лантаноидов и актиноидов [Текст] / Д. Браун ; под ред. акад. И. В. Тананаева. – М. : Атомиздат. – 1972. – 272 с. – Библиография в конце каждой главы. – 450 экз.
3. **Закирьянова, И. Д.** Особенности фазового перехода «кристалл-расплав трихлоридов РЗЭ» [Текст] / И. Д. Закирьянова, А. Б. Салюлев, В. А. Хохлов // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Нальчик, КБГУ. – 2010. – Т. 1. – С. 21-23.
4. **Делимарский, Ю. К.** Электрохимия ионных расплавов [Текст] / Ю. К. Делимарский. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с. – Библиография в конце каждой главы. – 350 экз.
5. **Mochinaga, J.** Editorial. Structure of molten salts [Text] / J. Mochinaga // *Molten Salts Bulletin Sels Fondus.* – France. – 1997. – Pp. 2-5. – Bibliog.: p. 5.
6. **Toda, T.** Thermodynamic Properties of Lanthanides and Actinides for Reductive Extortion of Minor Actinides [Text] / T. Toda, T. Maruyama, K. Moritani etc // *J. Nuclear Science and Technology.* – 2009. – Vol. 46, No. 1. – Pp. 18-25. – Bibliog.: p. 25.
7. **Yamana, H.** Systematics of the thermodynamic properties of trivalent f-elements in a pyrometallurgical bi-phase extraction system [Text] / H. Yamana, N. Wakayama, N. Souda, H. Moriyama // *J. Nucl. Mater.* – 2000. – Vol. 278. – Pp. 37-47. – Bibliog.: c. 46-47.
8. **Matsuoka, A.** Short Range Structure of Ionic Melts Containing $GdCl_3$ [Text] / A. Matsuoka, K. Fukushima, J. Mochinaga etc // *Proceedings of the 25th Symposium on Molten Salt Chemistry.* – 1993. – P. 19.
9. **Gaune-Escard, M.** Thermochemistry, physico-chemical properties and modeling of the liquid $MX - LnX_3$ mixtures (M-alkali, Ln-rare-earth, X-halide) [Text] / M. Gaune-Escard // *J. Electrochem. Soc. Proc.* – Vol. 97-7. – Pp. 439-467. – Bibliog.: p. 467.
10. **Трифонов, К. И.** Плотность и мольный объем расплавов системы $GdCl_3-NaCl-KCl$ [Текст] / К. И. Трифонов, И. Ф. Заботин // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии

- расплавленных и твердых электролитов. – Нальчик, КБГУ. – Т. 1. – С. 117-118.
11. **Thoma, R. E.** In Progress in the Science and Technology of the Rare Earths [Text] / R. E. Thoma // L. Eyring, Ed. – London: Perg. Press, 1966. – Vol. 2. – 355 p. – Bibliography in end of every chapter. – 900 copy.
 12. **Спицын, В. И.** Координационная химия РЗЭ [Текст] / В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко // М. : МГУ, 1989. – 210 с. – Библиография в конце каждой главы. – 600 экз.
 13. **Rutter, E.** Raman Spectra of the $AlCl_3$ -KCl and Trends in Species Formation [Text] / E. Rutter, H. A. Oye // Inorg. Nucl. Chem. – 1983. – Vol. 35, No. 4. – Pp. 1185-1198. – Bibliog.: p. 1197-1198.
 14. **Смирнов, В. М.** Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах [Текст] / В. М. Смирнов. – М. : Наука, 1973. – 248 с. – Библиография в конце каждой главы. – 500 экз.
 15. **Borrissen, V.** Vibration modes and structure of rare earth fluorides and bromides in binary melts: LnX_3 -KX (X = F, Br; Ln-Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) [Text] / V. Borrissen, V. Dracopoulos, G. Photiadis etc // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, No. 7. – Pp. 1451-1456. – Bibliog.: p. 1456.
 16. **Спеддинг, Ф.** Редкоземельные металлы [Текст] / Ф. Спеддинг, А. Даан. – М. : Металлургия, 1965. – 365 с. – Библиография в конце каждой главы. – 450 экз.
 17. **Yosisuke, H.** Making of rare-earth metals of high purity [Текст] / H. Yosisuke // Kindzoku, Metals and Alloys. – 1988. – Vol. 58, No. 1. – Pp. 52-57. – Bibliog.: c. 57.
 18. **Masatoshi, I.** Diffusion Coefficient of Cerium and Gadolinium in Molten LiCl - KCl [Text] / I. Masatoshi // J. Electrochem. Society. – 1998. – Vol. 145, No. 1. – Pp. 84-88. – Bibliog.: p. 88.
 19. **Lantelme, F.** Electrochemical studies of $LaCl_3$ and $GdCl_3$ dissolved in fused LiCl - KCl [Text] / F. Lantelme, Y. Berghoute // J. Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146, No. 11. – Pp. 4137-4144. – Bibliog.: p. 4144.
 20. **Beimejo, M. R.** The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl-KCl on W and Al electrodes [Text] / M. R. Beimejo, J. Gomez, J. Medina etc // J. Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 588, No. 2. – Pp. 253-266. – Bibliog.: c. 265-266.
 21. **Caravaca, C.** Electrochemical behavior of gadolinium ion in molten LiCl-KCl eutectic [Text] / C. Caravaca, G. de Cordoba, M. J. Tomas, M. Rosado // J. Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 360. – Pp. 25-31. – Bibliog.: p. 31.
 22. **Castrillejo, Y.** Application of electrochemical techniques in pirochemical processes - electrochemical behavior of rare earth at W, Cd, Bi and Al electrodes [Text] / Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. M. Martinez etc. // J. Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 360. – Pp. 32-42. – Bibliog.: p. 42.
 23. **Кушхов, Х. Б.** Исследование электрохимического восстановления ионов гадолиния и самария в галогенидных расплавах [Текст] / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, М. К. Виндижева, А. В. Зимин // Украинский химический журнал. – 2000. – Т. 66, № 7. – С. 50-54. – Библиогр.: с. 54.
 24. **Кушхов, Х. Б.** Электрохимическое поведение ионов гадолиния в хлоридных расплавах [Текст] / Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова // Вестник КБГУ. – Серия «Химические науки». – 1997. – Вып. 2. – С. 13-16. – Библиогр.: с. 16.
 25. **Nourry, C.** Neodymium and gadolinium extraction from molten fluorides by reduction on a reactive electrode [Text] / C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil // J. Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39. – Pp. 2359-2367. – Bibliog.: c. 2366-2367.
 26. **Taxil, P.** Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: application to nuclear spent fuel reprocessing [Text] / P. Taxil, L. Massot, C. Nourry etc // J. Fluor. Chem. – 2009. – Vol. 130. – Pp. 94-101. – Bibliog.: c. 101.
 27. **Serp, J.** Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl-KCl eutectic melts [Text] / J. Serp, M. Allibert, A. L. Terrier etc // J. Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152. – Pp. 167-169. – Bibliog.: p. 169.
 28. **Malmbeck, R.** Advanced Fuel Cycle Options [Text] / R. Malmbeck, C. Nourry, M. Ougier etc // Energy Procedia // Asian Nuclear Prospects. – 2010. – Vol. 7. – Pp. 93-102. – Bibliog.: p. 102.
 29. **Nourry, C.** Electrochemical reduction of Gd(III) and Nd(III) on reactive cathode material in molten fluoride media [Text] / C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil // J. Applied Electrochemistry. – 2008. – Vol. 39. – Pp. 927-933. – Bibliog.: p. 933.
 30. **El'kin, O. V.** Corrosion of gadolinium and ytterbium in LiCl-KCl melt [Text] / O. V. El'kin, A. V. Kovalevskii // Russ. J. Electrochem. – 2011. – Vol. 47, No. 7. – Pp. 865-868. – Bibliog.: p. 868.
 31. **Straka, M.** Electrochemistry of Selected Lanthanides in FLiBe and Possibilities of their Recovery on Reactive Electrode [Text] / M. Straka, L. Szatmary // Atalante 2012 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles. Procedia Chemistry. – 2012. – Vol. 7. – Pp. 804-813. – Bibliog.: p. 812-813.
 32. **Shim, J.-B.** Electrochemical behavior of lanthanide fluorides in the electrolysis system with LiF-NaF-KF salt [Text] / J.-B. Shim, S.-Ch. Hwang, E.-H. Kim etc // Korea Atomic Energy Research Institute. – Korea. – 2008. – Pp. 347-354. – Bibliog.: p. 354.

Стаття надійшла до редакції 19.02.2016 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа